

S60-251121

(19) JAPAN PATENT OFFICE (JP)

(12) Laid-Open Patent Gazette (A)

(11) Patent Publication No. Showa 60-251121

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 33/28

ID Code

Internal Reference No.

7918-4G

(43) Publication Date: Showa 60 (1985), December 11

Request for Examination Requested.

Number of Inventions 1 (Total 12 pages)

(54) Title of Invention Method for Preparing Microcrystalline ZSM-5 Type

Zeolite

(21) Application No. Showa 59-105537

(22) Date of Filing Showa 59 (1984), May 24

(72) Inventor KIYOZUMI YOSHIMICHI

c/o Chemical Technology Research Center, 1-1, Yatabe-cho-higashi Tsukuba-gun, Ibaraki-ken

(72) Inventor SUZUKI KUNIO

c/o Chemical Technology Research Center, 1-1, Yatabe-cho-higashi Tsukuba-gun, Ibaraki-ken

(72) Inventor SHIN SHIGEMITSU

c/o Chemical Technology Research Center, 1-1, Yatabe-cho-higashi Tsukuba-gun, Ibaraki-ken

(72) Inventor OKADO HIDEO

c/o Chemical Technology Research Center, 1-1, Yatabe-cho-higashi Tsukuba-gun, Ibaraki-ken

(72) Inventor NOGUCHI KAZUMI

c/o Chemical Technology Research Center, 1-1, Yatabe-cho-higashi Tsukuba-gun, Ibaraki-ken

(71) Applicant Director of Agency of Industrial Science and Technology

(74) Designated Agent Director of Chemical Technology Research Center, Agency of Industrial Science and Technology

Specification

1. Title of the Invention

Method for Preparing Microcrystalline ZSM-5 Type Zeolite

2. Claims

(1) A method for preparing a microcrystalline ZSM-5 type zeolite, wherein when an aqueous solution containing a silica source, an alumina source, an alkali source, and a quaternary alkyl ammonium salt is heated under reflux at a normal pressure, the molar ratio $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ of the silica source and water is defined in the range from 5 to 20, and the heating under reflux is continued for 6 to 13 days.

(2) A method for preparing a microcrystalline ZSM-5 type zeolite (including silicalite), wherein when a solution containing a silica source, an alkali source, and a quaternary alkyl ammonium salt is heated under reflux at a normal pressure, the molar ratio $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ of the silica source and water is defined in the range from 5 to 20, and the heating under reflux is continued for 6 to 13 days.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a method for preparing a microcrystalline

ZSM-5 type zeolite having an order of submicrons or less (including a silicalite).

Mobil Oil Co., Ltd. has developed a ZSM-5 type zeolite catalyst as a shape-selective catalyst for the preparation of hydrocarbons having high-quality gasoline as a main component from methanol or dimethyl ether in 1970's. This zeolite can control the composition $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio arbitrarily, unlike a conventional zeolite, but has excellent properties such as very high heat resistance, and the like, and by enhancing its characteristics, it is possible to produce a lower olefin as a main product of the conversion reaction of methanol or dimethyl ether. For example, according to the specification of Ger. Pat. No. 2935863, it is known that an activated zeolite having $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=35$ to 1600 (H-ZSM-5) yields a lower olefin (having 2 to 4 carbon atoms) by the conversion reaction of methanol at a temperature ranging from 350°C to 600°C in a highest yield of 70.1 wt%. In this case, it is specified that the optimum composition and the reaction temperature of the ZSM-5 type zeolite catalyst are $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=298$ to 500 and 550°C, respectively, in the Examples. Therefore, it can be appreciated that for the preparation of a hydrocarbon having a lower olefin as a main component from methanol or dimethyl ether, it is advantageous to elevate the reaction temperature to a possibly maximum extent, but in such a conversion reaction of methanol at a high temperature, even a ZSM-5 type zeolite catalyst having high heat resistance may show a phenomenon of rapid deterioration of a catalyst around a reaction temperature of 550°C in many cases. Thus, in order to prepare a lower olefin for a long period of time in a high yield as well as without involving rapid deterioration of a catalyst, using a methanol or dimethyl ether as a raw material at a temperature of 500°C or higher, it is necessary to tactfully prepare a ZSM-5 type zeolite, which is likely to not cause the activity to be deteriorated at a temperature of 550°C or higher.

From these viewpoints, the present inventors have made extensive

investigations on the development of a ZSM-5 type zeolite, which hardly causes deterioration at a high temperature in the conversion reaction of methanol and/or dimethyl ether to advantageously produce a lower olefin at a high temperature of 500°C or higher. As a result, they have obtained knowledge that a microcrystalline ZSM-5 type zeolite having a crystal particle diameter having an order of submicrons or less is appropriate for the purpose, and further, a catalyst having as a main component a ZSM-5 type zeolite obtained by subjecting the ZSM-5 type zeolite having such a crystal particle diameter to an activation treatment has a very low amount of cokes to be precipitated in the conversion reaction of methanol and/or dimethyl ether at a high temperature of 500°C or higher. Accordingly, the lower olefin yield is also high, and from the viewpoint of the life time of the catalyst, it is highly advantageous for the preparation of a lower olefin, thereby leading to completion of the present invention. In particular, it is emphasized that any one of the ZSM-5 type zeolite catalysts prepared in the present invention has a yield of a lower olefin which highly exceeds the maximum value of 70.1 wt%, of the yields of a lower olefin as specified in the specification of Ger. Pat. No 2935863 in the conversion reaction of methanol at a high temperature of around 550°C [for example, for the catalyst of Sample No. 12 below, 89.36 wt% at 560°C (88.97% in terms of carbon)], and further, imparts a much higher yield of a lower olefin even at a higher temperature of 600°C, as seen in Example 14 below, and in addition, the catalyst as shown in Example 15 maintains 71.30 wt% (71.49% in terms of carbon), a value which is higher than the highest value of the yield of a lower olefin in the method in the above-described Patent, even after 113 hours in the conversion reaction of methanol at 550°C.

Conventionally, as seen from a number of Patent Documents or national or international research articles regarding a ZSM-5 type zeolite, for a method for

preparing a catalyst for the preparation of a hydrocarbon containing a lower olefin, using methanol or dimethyl ether as a raw material, crystallization is performed in many cases under a condition of hydrothermal synthesis at a high temperature and a high pressure at around 150°C, using an autoclave usually in order to elevate the crystallization rate. This method has advantages that a desired zeolite can be synthesized in a relatively short time, a high quality euhedral ZSM-5 type zeolite crystal having an order of microns or higher can be synthesized, and others, even though it requires severe synthesis conditions and costs, based on the fact that a high-pressure reaction vessel (autoclave) should be used, the reaction temperature should be higher than a temperature for the production of a naturally depositing zeolite, and others. Moreover, as disclosed in the specifications of USP No. 4083888 and USP No. 4083889 relevant to the Patents of Mobile Oil Co., Ltd., if the conversion reaction of methanol is carried out using a large ZSM-5 type zeolite crystal obtained by such a method as a catalyst, excellent characteristics as a shape-selective catalyst, that is, a higher selectivity to ethylene in the resulting hydrocarbons, is shown in the aspect of the catalyst reaction. During the research courses leading to the present invention, the present inventors have also carried out the conversion reaction of methanol and/or dimethyl ether by using an autoclave or by using a high ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ to be injected to synthesize an euhedral, high-quality, large crystal ZSM-5 type crystal, in order to obtain an ZSM-5 zeolite catalyst for obtaining a lower olefin with a high selectivity. As a result, it was confirmed that a shape-selectivity effect that gives an increased selectivity to ethylene as specified in the specification of Patent of Mobile Co., Ltd. as above is seen from the large crystal ZSM-5 type zeolite catalyst, but it was discovered that in the reaction at a high temperature zone at around 550°C or higher which gives a highest yield of a lower olefin, the rapid deterioration of activity is involved.

Therefore, the present inventors have made extensive studies to possibly minimize the crystal particle diameter of a ZSM-5 type zeolite, and as a result, they could find that by appropriately selecting the ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ to be injected in an economical and convenient method for synthesizing a ZSM-5 type zeolite by heating a starting raw material mixture which is an alkaline solution of a silica or a silica-alumina, containing a quaternary alkylammonium salt, under reflux at a normal pressure, a microcrystalline ZSM-5 type zeolite having an order of submicrons or less is obtained. It could also be found that the catalyst obtained by subjecting such a microcrystalline ZSM-5 type zeolite to an activation treatment, which has likely been conventionally performed, such as ion exchange and the like has very little deterioration of the activation even at a reaction zone at a high temperature of 500°C or higher in the reaction for the synthesis of a hydrocarbon using methanol and/or dimethyl ether as a raw material. Further, it could also be found that as for the crystal particle diameter of the ZSM-5 type zeolite, the size is determined, primarily highly depending on the injection molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, but the crystallization time is also an important factor in the catalytic reaction, and as a result, the selection of an appropriate crystallization time plays an important role in reducing the deterioration at a high temperature of the reaction for the production of a hydrocarbon. Furthermore, as mentioned herein, the appropriate crystallization time refers to a synthesis time until the crystallization state of the ZSM-5 type zeolite resulting from a gradual crystallization of a gel solution of the starting raw material mixture is regarded to be complete, as measured by the methods such as an X-ray diffraction pattern, a BET specific surface area, hexane isomer adsorption resolution characteristics, and the like, or a synthesis time added or deduced more or less than several days to or from said synthesis time, respectively. If the crystallization time is longer, the crystal particle diameter of the ZSM-5 type zeolite itself is not changed, but

the same effect as the increase in the crystal particle diameter is obtained in the reaction for the production of a hydrocarbon. As a result, as the crystallization time gets longer, the phenomenon of deterioration at a high temperature involved by the precipitation of cokes gets outstanding, and thus, from the viewpoint of the lifetime of a catalyst, it is important to select a crystallization time appropriately. According to the studies of the present inventors, it has been found that heating under reflux should be continuously performed for 6 days to 13 days, and preferably 7 days to 9 days, after the initiation of the reaction, in order to obtain the optimal crystallization state as shown above.

Hereinbelow, a method for preparing a microcrystalline ZSM-5 type zeolite with the crystal particles having an order of submicrons or less of the present invention, and a conversion reaction of methanol and/or dimethyl ether using a catalyst having as a main component an activated ZSM-5 type zeolite obtained by the activation treatment of the microcrystalline ZSM-5 type zeolite obtained from the above method will be described in detail.

The ZSM-5 type zeolite of the present invention is synthesized by carrying out a heating treatment under reflux at around 100°C at a normal pressure, using an aqueous mixture of an alkaline solution of silica or silica-alumina and a quaternary alkylammonium salt as a starting raw material. Here, the molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ to be injected and the crystallization time in this system are critical. Therefore, as the alkali source, the silica source, the alumina source, and the quaternary alkylammonium source of the starting raw material in the system, those which are commonly used for the synthesis of the ZSM-5 type zeolite are employable. That is, it is possible to select an arbitrary combination of NaOH, KOH, NaCl, KCl, waterglass, colloidal silica, silica sol, silica gel, sodium silicate, silica sand, aluminum, aluminum hydroxide, aluminum chloride, aluminum nitrate, aluminum sulfate, oxyaluminum hydroxide, boehmite,

pseudoboehmite, kaolin, methakaolin, acid white clay, halloysite, methahalloysite, TPAOH, TPACl, TPABr, TPAI, TBAOH, TBACl, TBABr [TPA=(n-C₃H₇)₄N⁺, TBA=(n-C₄H₉)₄N⁺], and the like. The mixing ratio of the starting materials are an injection molar ratio, and is SiO₂/Al₂O₃=50 to ∞, more preferably from 200 to 1200, H₂O/SiO₂=5 to 20, even more preferably from 7 to 11, OH/SiO₂=0.1 to 0.5, further more preferably 0.2 to 0.4, R⁺/SiO₂ (R=TPA and/or TBA)=0.01 to 0.2, and still even more preferably from 0.03 to 0.07. This mixture of the starting raw materials are put into a reaction vessel equipped with a reflux condenser and a stirrer, and heated under reflux in an oil or water bath set at a temperature of 100±20°C at a normal pressure for 6 to 13 days, and more preferably 7 to 9 days. The resulting product, a ZSM-5 type zeolite, was immediately washed with water, separated from the mother liquor using a centrifuge or a filtering machine, and then dried. In this manner, a microcrystalline collection of the ZSM-5 type zeolite having an order of submicrons or less crystal particle diameter can be obtained.

In the case where this microcrystalline ZSM-5 type zeolite is used for the conversion reaction of methanol or dimethyl ether for the purpose of synthesizing a lower olefin, a quaternary alkylammonium salt which is an organic crystallizing agent is decomposed and removed at a temperature of around 500°C, and the alkali ions contained in the sintered ZSM-5 type zeolite are subjected to an NH₄⁺ or H⁺ ion exchange treatment, using ammonium salts or mineral acids that are usually employed, and sintering at a temperature of around 500°C is performed, thereby changing the zeolite into an active H-ZSM-5 type zeolite. Further, in order to increase the yield of a lower olefin and to prevent the deterioration at a high temperature to a lowest possible extent, this H-ZSM-5 type zeolite can also be modified with one of alkaline earth elements, a rare earth element, manganese, phosphorous compounds, and the like, or a

combination thereof. The conversion reaction of methanol or dimethyl ether using the activated ZSM-5 type zeolite obtained by such a method as a catalyst can be carried out under a operational condition of a methanol partial pressure of 0.01 to 50 atm., $LHSV=0.1$ to 1000 h^{-1} , and a reaction temperature of 300 to 700°C . By using the ZSM-5 type zeolite synthesized in the present invention, a lower olefin (having 2 to 4 carbon atoms) can be prepared, for example, at a methanol partial pressure of 0.5 atm., $LHSV=2\text{ h}^{-2}$, and a reaction temperature of 560 to 600°C in a high yield of 66% (in terms of carbon) and 87% (in terms of carbon) or more, and accordingly, can be used as a practical catalyst for conversion of methanol.

On the other hand, for a ZSM-5 type zeolite catalyst synthesized by a method other than that of the present invention, the yield of a lower olefin begins to be drastically lowered at a reaction temperature of around 550°C , as seen in Comparative Example 1 below. As a result, it is of low value as a practical catalyst.

Hereinbelow, the detailed description of the present invention is provided with reference to Examples and Comparative Examples.

Example 1

In this Example, silica sol Cataloid SI-30 (SiO_2 : 30 wt%, H_2O : 70 wt%) that is commercially available from Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd. was chosen as a SiO_2 source, a commercially available special grade reagent $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was chosen as an Al_2O_3 source, a commercially available special grade reagent NaOH was chosen as an alkali source, and a commercially available special grade reagent tetra-n-propylammonium bromide (TPA) was chosen as an organic crystallizing agent. A gel solution of the starting raw material mixture was prepared in the following method.

158.4g of Cataloid SI-30 was collected into a polypropylene Erlenmeyer flask equipped with a Teflon-made magnetic stirrer, having an internal volume of 500 ml, and

1.698 g of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 10.2 g of NaOH , and 10.8 g of TPA were added in this order to the solution under stirring. The pH of the white turbid homogeneous gel solution is about 13.5 at room temperature, and the molar ratios of each composition of the starting mixture are the injection ratios as follows:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 350$$

$$\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0.322$$

$$\text{TPA}/\text{SiO}_2 = 0.0513$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 7.83.$$

Next, the Erlenmeyer flask into which the starting mixture had been put was equipped with a reflux cooler, and the contents of the Erlenmeyer flask were heated under reflux and stirring for 11 days in an oily bath (set at 110°C) equipped with a magnetic stirrer. The obtained product was repeatedly washed with water and separated in the mother liquid by a centrifuge, and the size of the crystal particles was measured by phase identification by X-ray diffraction measurement (XRD) using a $\text{CuK}\alpha$ -ray and Scanning Electron Microscopy (SEM).

As a result of XRD, the obtained product showed a typical diffraction pattern of Na-TPA-ZSM-5 type zeolite. In addition, it could be seen that the average crystal particle diameter as determined by SEM was about $0.3\ \mu\text{m}$, and a submicron-order scale ZSM-5 type zeolite microcrystalline was obtained by this method.

The activation treatment was carried out in the following manner in order to evaluate the physical properties of the microcrystalline ZSM-5 type zeolite catalyst thus obtained and the catalytic performances for the conversion reaction of methanol. A Na-TPA-ZSM-5 type zeolite was sintered at 500°C for 20 hours in air to thermally decompose the TPA, thereby obtaining an Na-H-ZSM-5 type zeolite. Then, this Na-H-ZSM-5 type zeolite was subjected to an ion exchange treatment with 0.6 NH_4Cl at

room temperature, and then a heat treatment at 500°C for 20 hours, thereby obtaining an H-ZSM-5 type zeolite. For this activated ZSM-5 type zeolite catalyst, the following measurements of physical properties were carried out.

Measurement of BET Specific Surface Area:

500 mg of H-ZSM-5 type zeolite was subjected to a degassing treatment under vacuum under the condition of 10^{-4} Torr and 150°C for 30 minutes, and an N₂ gas adsorption equilibrium experiment was carried out at a liquid nitrogen temperature to determine the specific surface area of a sample. The BET specific surface area of the sample H-ZSM-5 type zeolite of the present Example, as determined by this method, was 294.8 m²/g.

Hexane isomer adsorption resolution characteristics:

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-251121

⑤ Int. Cl.⁴
C 01 B 33/28識別記号 庁内整理番号
7918-4G

④ 公開 昭和60年(1985)12月11日

審査請求 有 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 微結晶ZSM-5型ゼオライトの製造方法

⑯ 特 願 昭59-105537

⑰ 出 願 昭59(1984)5月24日

⑱ 発 明 者	清 住	嘉 道	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑱ 発 明 者	鈴 木	邦 夫	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑱ 発 明 者	新	重 光	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑱ 発 明 者	岡 戸	秀 夫	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑱ 発 明 者	野 口	和 身	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑲ 出 願 人	工業技術院長			
⑳ 指定代理人	工業技術院 化学技術研究所長			

明 細 書

1. 発明の名称

微結晶ZSM-5型ゼオライトの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) シリカ源、アルミナ源、アルカリ源及び第4級アルキルアンモニウム塩を含有する水性溶液を常圧下で加熱還流するにあたり、シリカ源と水のモル比 $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ を5~20の範囲に規定し、かつ前記加熱還流を6日~13日間継続することの特徴とする微結晶ZSM-5型ゼオライトの製造方法。

(2) シリカ源、アルカリ源及び第4級アルキルアンモニウム塩を含有する溶液を常圧下で加熱還流するにあたり、シリカ源と水のモル比 $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ を5~20の範囲に規定し、かつ前記加熱還流を6日~13日間継続することの特徴とする微結晶ZSM-5型ゼオライト(シリカライトを含む)の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、サブミクロンオーダー以下の微結晶ZSM-5型ゼオライト(シリカライトを含む)の製造方法に関するものである。

1970年代にモービルオイル社はメタノールやジメチルエーテルから高品質ガソリンを主成分とする炭化水素を製造する形状選択性触媒としてZSM-5型ゼオライト触媒を開発した。このゼオライトは従来のゼオライトと異なり組成 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を自由自在に制御できることや耐熱性が極めて高いなどの優れた性質をもっており、その特長を生かすことにより、メタノールやジメチルエーテルの転化反応の主生成物を低級オレフィンとすることも可能である。例えば、Ger. Pat., 2935863号明細書によれば、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35 \sim 1600$ の活性型ゼオライト(H-ZSM-5)は、350℃から600℃までの温度範囲のメタノール転化反応において最高収率70.1wt%で低級オレフィン(炭素数2~4)を与えることが知られている。この場合のZSM-5型ゼオライト触媒の最適組成並びに反応温度はそれぞれ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 298 \sim 500$ 及び550℃であることがその実施例で明示されている。従つて、メタノールやジメチルエーテルから低級オレフィンを主成分とする炭化水素を製造するには、反応温

度をできるだけ高くする方が有利であることがわかるが、同時にこのような高温下のメタノール転化反応においては、耐熱性の高いZSM-5型ゼオライト触媒といえども、反応温度550℃近傍を境にして急速な触媒劣化現象が見られる場合が多い。従つて、500℃以上の高温下でメタノールやジメチルエーテルを原料として低級オレフィンを高収率でしかも急速な触媒劣化を伴うことなく長時間に製造するためには、550℃以上の温度で容易に活性劣化を起こさないようなZSM-5型ゼオライトを巧みに製造する必要がある。

本発明者らは、このような観点から、500℃以上の高温下で低級オレフィンの生成が有利となるメタノール及び/又はジメチルエーテルの転化反応において高温劣化し難いZSM-5型ゼオライトの開発に関して鋭意検討を行つた結果、サブミクロンオーダー以下の結晶粒子径をもつ微結晶ZSM-5型ゼオライトがその目的に適合し、またこのような結晶粒子径をもつZSM-5型ゼオライトを活性化処理したZSM-5型ゼオライトを主成分とする触媒

れる。

従来、ZSM-5型ゼオライトに関する多数の特許文献や内外の研究論文にも見られるように、メタノールやジメチルエーテルを原料とした低級オレフィンを含む炭化水素の製造用触媒の調製法としては、通常結晶化速度を上げるためオートクレーブを用いて150℃近傍の高温高压下の水熱合成条件下で結晶化させることが多い。この方法は、高压反応容器(オートクレーブ)を用いなければならないこと、反応温度が天然堆積性ゼオライトの生成温度よりも高くしなければならないことなど苛酷な合成条件と経費を必要とするが、比較的短時間で目的のゼオライトが合成できること、またミクロンオーダー以上の高品質自形ZSM-5型ゼオライト結晶が合成できるなどの利点をもっている。しかも、モービルオイル社の特許に係るUSP 4083888号及びUSP 4083889号明細書に開示されているように、このような方法で得られた大きなZSM-5型ゼオライト結晶を触媒としてメタノール転化反応を行うと、生成炭化水素中のエチレンの

は、500℃以上の高温下でのメタノール及び/又はジメチルエーテルの転化反応において、コーク析出量がきわめて少なく、従つて、低級オレフィン収率も高く、また触媒寿命の観点からも低級オレフィンの製造にきわめて有利であるとの知見を得て、本発明を完成するに至つた。特にその効果について言及するならば、後の実施例14でも示されるように、本発明で製造されるZSM-5型ゼオライト触媒のいくつかは、550℃近傍の高温下でのメタノール転化反応において、前記のGer.Pat., 2935863号明細書に明示されている低級オレフィン収率の最高値70.1wt%をはるかに上廻り(たとえば、後記試料番号12の触媒は560℃で89.36wt%(炭素基準換算では88.97%))、しかも600℃のより高温域においてもさらに高い低級オレフィン収率を与えていること、並びに実施例15で示される触媒は550℃でのメタノール転化反応において113時間後においてもなお、低級オレフィン収率を前記特許方法の最高値より高い値71.30wt%(炭素基準換算では71.49%)を維持していたことが強調さ

選択率が高くなるという形状選択性触媒としての優れた特長が触媒反応面で見られる。本発明者らも、本発明に至る研究途上においては、低級オレフィンを高選択性で得るZSM-5ゼオライト触媒を得るために、オートクレーブを使用したり、仕込み H_2O/SiO_2 比を高くして自形をした高品質大結晶ZSM-5型結晶の合成を行つて、メタノール及び/又はジメチルエーテルの転化反応を行つた。その結果、上記モービル社特許明細書に明示されているようなエチレンへの選択性が高くなるという形状選択性効果が大結晶ZSM-5型ゼオライト触媒に見られることが確認されたが、低級オレフィン収率が最も高くなる550℃近傍又はそれ以上の高温域の反応では、急速な活性劣化を伴うことが見出された。そこで、本発明者らは、ZSM-5型ゼオライトの結晶粒子径をなるべく小さくするよう鋭意工夫を行つた結果、常圧下で第4級アルキルアンモニウム塩を含むシリカやシリカーアルミナのアルカリ性溶液である出発原料混合物を還流加熱してZSM-5型ゼオライトを合成するという経済

的で簡便な方法において、その仕込み H_2O/SiO_2 比を適切に選ぶことにより、サブミクロンオーダー以下の微結晶ZSM-5型ゼオライトが得られることがわかった。このような微結晶ZSM-5型ゼオライトを通常行われているようなイオン交換等の活性化処理を施すことにより得られる触媒は、メタノール及び/又はジメチルエーテルを原料とした炭化水素合成反応において、500℃以上の高温反応領域においても活性劣化がきわめて小さいことがわかった。またZSM-5型ゼオライトの結晶粒子径は仕込み H_2O/SiO_2 モル比に大きく依存して一義的にその大きさが決まるが、結晶化時間も触媒反応にとっては重要な因子となっており、適切な結晶化時間を選ぶことが炭化水素生成反応の高温劣化を小さくするのに重要であることもわかった。なお、ここでの適切な結晶化時間とは出発原料混合物ゲル溶液が次第に結晶化してゆき、生成したZSM-5型ゼオライトの結晶化状態が、X線回折図形、BET比表面積、並びにヘキサン異性体吸着分離特性などの測定から完全になつたと考えられ

る時点までの合成時間あるいはその近傍数日間までの合成時間を指す。結晶化時間をこれより長くすると、ZSM-5型ゼオライト自体の結晶粒子径は変らないが、炭化水素生成反応においては、結晶粒子径が大きくなつたのと同様な効果が見られ、結晶化時間が長いほどコーク折出に伴う高温劣化現象が顕著になつてくるので、触媒寿命の点から結晶化時間を適切に選ぶことが重要である。本発明者の研究によれば、前記の最適結晶化状態を得るには、一般的に、反応開始後6日～13日間、好ましくは7～9日間にわたって加熱還流を継続すればよいことが見出された。

以下、本発明のサブミクロンオーダー以下の結晶粒子をもつ微結晶ZSM-5型ゼオライトの製造方法及びそのようにして得られた微結晶ZSM-5型ゼオライトを活性化処理することによつて得られる活性化ZSM-5型ゼオライトを主成分とする触媒上でのメタノール及び/又はジメチルエーテルの転化反応について詳述する。

本発明のZSM-5型ゼオライトは、シリカ又はシ

リカーアルミナのアルカリ性溶液と第4級アルキルアンモニウム塩の水性混合物を出発原料として、常圧下100℃近傍において還流加熱処理することによつて合成されるが、重要なのはその系の H_2O/SiO_2 の仕込みモル比と結晶化時間である。従つて、この系の出発原料のアルカリ源、シリカ源、アルミナ源、第4級アルキルアンモニウム源としては、通常のZSM-5型ゼオライトの合成に用いられているものが使用可能である。即ち、NaOH、KOH、NaCl、KCl、水ガラス、コロイダルシリカ、シリカゾル、シリカゲル、ケイ酸ナトリウム、ケイ砂、アルミニウム、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウム、ペーマイト、プソイドペーマイト、カオリン、メタカオリン、酸性白土、ハロイサイト、メタハロイサイト、TPAOH、TPACl、TPABr、TPAI、TBAOH、TBACl、TBABr [TPA = $(n-C_3H_7)_4N^+$ 、TBA = $(n-C_4H_9)_4N^+$]などを所要の組合せで選ぶことが可能である。出発物質の混合比は仕込みモル

比で $SiO_2/Al_2O_3 = 50 \sim \infty$ 、より好ましくは1200～1200、 $H_2O/SiO_2 = 5 \sim 20$ 、より好ましくは7～11、 $OH^-/SiO_2 = 0.1 \sim 0.5$ 、より好ましくは0.2～0.4、 R^+/SiO_2 ($R = TPA$ 及び/又はTBA) = 0.01～0.2、より好ましくは0.03～0.07となるようにする。この出発原料混合物を、還流冷却器と攪拌器を組み込んだ反応容器に入れ、100±20℃の温度に設定した油浴あるいは湯浴を用いて常圧下で6～13日間、より好ましくは7～9日間還流加熱する。得られた生成物であるZSM-5型ゼオライトはただちに水洗しながら遠心分離器や濾過器を用いて母液より分離し、乾燥を行う。このような方法でサブミクロンオーダー以下の結晶粒子径をもつZSM-5型ゼオライトの微結晶集合体を得ることができる。

低級オレフィンの合成を目的としたメタノールやジメチルエーテルの転化反応に、この微結晶ZSM-5型ゼオライトを用いる場合には、500℃近傍の温度で有機結晶化剤である第4級アルキルアンモニウム塩を分解除去した後、通常行われてい

るようなアンモニウム塩や鉱酸で焼成ZSM-5型ゼオライト中に含まれているアルカリイオンを NH_4^+ や H^+ でイオン交換処理し、500℃近傍の温度で焼成することにより、活性なH-ZSM-5型ゼオライトに変える。また低級オレフィンの収率を高めたり、高温劣化をできるだけ少なくするために、このH-ZSM-5型ゼオライトをアルカリ土類元素、希土類元素、マンガン、リン化合物等を単独又は組み合わせて修飾することも可能である。このような手法で得られた活性化ZSM-5型ゼオライトを触媒とするメタノールやジメチルエーテルの転化反応は、0.01~50気圧のメタノール分圧、 $\text{LHSV}=0.1\sim1000\text{h}^{-1}$ 、反応温度300~700℃の操作条件の下で行うことができる。本発明によつて合成されたZSM-5型ゼオライトを用いることにより、例えば、メタノール分圧0.5気圧、 $\text{LHSV}=2\text{h}^{-1}$ 、反応温度560~600℃において、収率66% (炭素基準)及び87% (炭素基準)以上の高収率で低級オレフィン(炭素数2~4)を製造することができ、メタノール転化用実用触媒として使用可能である。

gのTPAの順に加えて行く。このようにして得られる流動性のある均一ゲル白濁溶液のpHは室温で、約13.5であり、出発混合物の各組成物のモル比は

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 350$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.322$$

$$\text{TPA}/\text{SiO}_2 = 0.0513$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 7.83$$

の仕込比となつている。

次に、この出発混合物の入った三角フラスコに、還流冷却器を取り付け、マグネチック・スターラーを取り付けた油浴(110℃にセット)上で三角フラスコ内の内容物を11日間還流攪拌加熱を行う。得られた生成物は水洗を繰り返しながら遠心分離器で母液から分離し、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いるX線回折測定(XRD)による相の同定と走査型電子顕微鏡観察(SEM)で結晶粒子の大きさを測定した。

XRDの結果、得られた生成物は典型的なNa-TPA-ZSM-5型ゼオライトの回折図形を示した。またSEMから求めた平均結晶粒子径は0.3 μm 程度であり、本法によりサブミクロンオーダーのZSM-5型

一方、本発明以外の方法で合成されたZSM-5型ゼオライト触媒は、後記比較例1で示されるように、550℃近傍の反応温度で低級オレフィンの収率が急激に低下し始め、実用触媒としての価値は低い。

以下、本発明のさらに詳細な説明を実施例及び比較例に基いて説明する。

実施例 1

本例では、 SiO_2 源として触媒化成商市販のシリカゾル Cataloid SI-30(SiO_2 :30wt%、 H_2O :70wt%)、 Al_2O_3 源として市販特級試薬 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、アルカリ源として市販特級試薬 NaOH 、有機結晶化剤として市販特級試薬臭化テトラ-n-プロピルアンモニウム(TPA)を選んだ。出発原料混合物ゲル溶液は下記のような方法で調製した。

テフロン製磁気攪拌子を入れた内容積500mlのポリプロピレン三角フラスコに158.4gのCataloid SI-30を採取し、この溶液を攪拌しながら、1.698gの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、10.2gの NaOH 、10.8

gゼオライト微結晶が得られることがわかった。

このようにして得られた微結晶ZSM-5型ゼオライト触媒物性及びメタノール転化反応に関する触媒性能を評価するために、以下の活性化処理を行った。Na-TPA-ZSM-5型ゼオライトを空气中500℃で20時間焼成し、TPAを熱分解してNa-H-ZSM-5型ゼオライトを得た。ついで、このNa-H-ZSM-5型ゼオライトを室温において、0.6NHC ℓ でイオン交換処理を行った後、再度500℃、20時間加熱処理してH-ZSM-5型ゼオライトを得た。この活性化ZSM-5型ゼオライト触媒について、下記のような物性測定を行った。

BET比表面積の測定：

500mgのH-ZSM-5型ゼオライトを 10^{-4} Torr、150℃の条件下で30分間真空脱気処理を行った後、液体窒素温度下で N_2 ガスの吸着平衡実験を行つて試料の比表面積を求めた。このような方法から求めた本実施例の試料H-ZSM-5型ゼオライトのBET比表面積は294.8 m^2/g であつた。

ヘキサン異性体吸着分離特性：

100mgのH-ZSM-5型ゼオライトを内径3mmφのステンレス製カラムに詰め、He気流中500℃で1時間脱気処理を行う。ついでこのカラムに分子径の異なる3種の(1:1:1)ヘキサン異性体混合物(2,2-ジメチルブタン(有効分子径7.0Å)、3-メチルペンタン(5.6Å)、n-ヘキサン(3.1Å))を2μℓずつパルス法で注入し、試料カラムからの流出成分をガスクロマトグラフにより分析し、各異性体の吸着容量をパルス回数として測定した。このような方法から求めた試料のヘキサン異性体吸着容量(2,2-ジメチルブタン/3-メチルペンタン/n-ヘキサンの吸着パルス数)は0-7-19であつた。

酸性質測定:

1gのH-ZSM-5型ゼオライトを 10^{-4} Torr、450℃の条件下で2時間真空排気処理した後、100℃まで試料温度を下げ、続いてNH₃ガスを14~16Torrで試料中に導入し1時間保持した。ついで同一温度で1時間真空(10^{-4} Torr)排気した後、昇温速度5℃/分で600℃までプログラム昇温し、各温度におけるNH₃脱離量を測定し、100~600℃間の

NH₃脱離量の差を全酸量とした。このような方法で求められた試料H-ZSM-5型ゼオライトの脱酸量は0.29meq/gであつた。

H-ZSM-5型ゼオライト結晶のバルクの化学組成($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$):

試料300mgを47%HF2mℓに溶解し、原子吸光度法によりSiとAlの濃度を求め、バルクの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を算出した。このような方法で求められた試料の実測 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は271であつた。

実施例 2

本例は出発原料混合物中の仕込みH₂O/SiO₂比が10.6であることと結晶化時間が7日間であること以外は実施例1と同等の合成条件でZSM-5型ゼオライトの結晶化を行つた。得られた生成物は0.3μm程度の微結晶ZSM-5型ゼオライトであつた。また、このもののH-ZSM-5型ゼオライトへの活性化は、1M NH₄NO₃の代りに0.6N HClを使用し、以外は実施例1と同じ方法で行つた。この活性比ZSM-5型ゼオライト触媒のBET比表面積、ヘキ

サン異性体吸着容量、全酸量はそれぞれ306.1ml/g、0-7-21であつた。

実施例 3

本例は結晶化時間が8日間である以外はZSM-5型ゼオライトの合成条件も活性化処理条件も実施例2と同じである。得られた生成物は0.3μm程度の微結晶ZSM-5型ゼオライトであつた。また、このZSM-5型ゼオライトのBET比表面積、ヘキサン異性体吸着容量、脱酸量、実測 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比はそれぞれ310.7ml/g、0-7-21、0.24meq/g、466であつた。

実施例 4

本例は結晶化時間が9日間であつた以外はZSM-5型ゼオライトの合成条件も活性化処理条件も実施例2と同じである。得られた生成物は0.3μm程度の微結晶ZSM-5型ゼオライトであつた。また、このH-ZSM-5型ゼオライトのBET比表面積、ヘキサン異性体吸着容量、全酸量はそれぞれ313.3ml/g、0-9-23、0.28meq/gであつた。

実施例 5

本例は結晶化時間が13日間であつた以外はZSM-5型ゼオライトの合成条件も活性化処理条件も実施例2と同じである。得られた生成物は0.3μm程度の微結晶ZSM-5型ゼオライトであつた。また、このH-ZSM-5型ゼオライトのBET比表面積、ヘキサン異性体吸着容量、全酸量はそれぞれ335.0ml/g、0-7-21、0.23meq/gであつた。

実施例 6

本例は出発原料混合物の仕込みH₂O/SiO₂比が20、結晶化時間が6日間である以外はZSM-5型ゼオライトの合成条件も活性化処理条件も実施例2と同じである。得られた生成物は0.6μm程度の微結晶ZSM-5型ゼオライトであつた。また、H-ZSM-5型ゼオライトのBET比表面積、ヘキサン異性体吸着容量、全酸量はそれぞれ412.5ml/g、0-9-23、0.24meq/gであつた。

実施例 7

本例は結晶化時間が8日間である以外はZSM-5型ゼオライトの合成条件も活性化処理条件も実施例6と同じである。得られた生成物は0.6μm程度

の微結晶ZSM-5型ゼオライトであつた。またこのH-ZSM-5型ゼオライトのBET比表面積、ヘキサン異性体吸着容量、全酸量はそれぞれ309.3 m^2/g 、0-7-19、0.24 meq/g であつた。

実施例 8

本例は仕込み $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が500である以外はZSM-5型ゼオライトの合成条件も活性化処理条件も実施例3と同じである。得られた生成物は0.3 μm 程度の微結晶ZSM-5型ゼオライトであつた。またこのH-ZSM-5型ゼオライトのBET比表面積、ヘキサン異性体吸着容量、全酸量はそれぞれ289.5 m^2/g 、0-7-20、0.23 meq/g であつた。

実施例 9

本例では仕込み $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が800、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ 比が8である以外はZSM-5型ゼオライトの合成条件も活性化処理条件も実施例3と同じである。得られた生成物は0.2 μm 程度の微結晶ZSM-5型ゼオライトであつた。またこのH-ZSM-5型ゼオライトのBET比表面積、ヘキサン異性体吸着容量、全酸量、実測 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比はそれぞれ359.4

m^2/g 、0-9-27、0.185 meq/g であつた。

実施例 10

本例では仕込み $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ ^{O_2} 比が10.6である以外はZSM-5型ゼオライトの合成条件も活性化処理条件も実施例9と同じである。得られた生成物は0.3 μm 程度の微結晶ZSM-5型ゼオライトであつた。(また、H-ZSM-5型ゼオライトのBET比表面積、ヘキサン異性体吸着容量、全酸量、実測 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比はそれぞれ315.7 m^2/g 、0-9-23、0.155 meq/g 、874であつた。

実施例 11

本例はイオン交換溶液に0.6N HClを用いる代わりに温6N HClを用いた以外はZSM-5型ゼオライトの合成条件も活性化処理条件も実施例3と同じである。得られた生成物は0.3 μm 程度の微結晶ZSM-5型ゼオライトであつた。また、このZSM-5型ゼオライトのBET比表面積、ヘキサン異性体吸着容量、全酸量、実測 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比はそれぞれ261.1 m^2/g 、0-7-19、0.20 meq/g 、478であつた。

実施例 12

本例は実施例11で活性化処理することによつて得られたZSM-5型ゼオライトの5gを500 mL の1M- $\text{Ca}(\text{O}(\text{COCH}_3)_2$ 水溶液に含浸し、100℃の湯浴上で1時間還流加熱を行つた後、得られた生成物を真空アスピレータを使つて濾別し100℃で乾燥した。このCa含有ZSM-5型ゼオライト触媒中の実測Ca量は0.214wt%であり、またBET比表面積、ヘキサン異性体吸着容量、全酸量、実測 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比はそれぞれ256.7 m^2/g 、0-7-21、0.20 meq/g 、557であつた。

実施例 13

本例は出発原料混合物に積極的に Al_2O_3 源を加えなかつたことと、結晶化時間が12日間である以外は合成条件も活性化処理条件も、実施例2と同じである。得られた生成物は0.3 μm 程度の微結晶シリカライトであつた。またこのH-シリカライトのBET比表面積、ヘキサン異性体吸着容量、全酸量はそれぞれ324 m^2/g 、0-7-21、0.107 meq/g であつた。

実施例 14

実施例1~13で得られたZSM-5型ゼオライト、Ca-ZSM-5型ゼオライト、H-シリカライト型ゼオライトを触媒(それぞれ実施例の番号にしたがつて試料番号1~13と以降呼ぶことにする)として用い、固定床常圧下流通方式でメタノール転化反応試験を行つた。反応条件は次のようである。メタノール分圧が0.5気圧になるようにアルゴンで希釈した原料をメタノール換算 $\text{LHSV}=2\text{h}^{-1}$ で触媒2 mL を含む触媒層に通した。反応温度は320℃から開始し、2時間おきに340℃、360℃、400℃、440℃、500℃、560℃、600℃に設定し、各温度下での生成物分布をガスクロマトグラフで分析した。表-1には低級オレフィンの収率が高くなる反応温度500℃から600℃の間の各触媒によるメタノール転化率、有効転化率、各生成物の選択率を炭素基準%で表わした。これらの結果から明らかのように、本発明で合成されたZSM-5型ゼオライト触媒(Ca含有ZSM-5型ゼオライト、H-シリカライトも含めて)は、550℃近傍の反応温度を越えても高温劣化現象をほとんど伴わず、低級オレフィンの

収率は、より高温の600℃の反応温度下でむしろ向上している場合が多い。従つて、高温劣化を起こすことなく高収率で低級オレフィンをメタノール及び/又はジメチルエーテルから製造するためには、本発明の方法で合成されるサブミクロンオーダー以下の微小粒子径をもつZSM-5型ゼオライトを触媒として用いる方が後述する比較例で得られるZSM-5型ゼオライトを触媒とするよりも有利であると結論される。

なお、表-1及び以下において示した次の事項の意味は下記の通りである。

有効転化率：メタノール転化物の中、ジメチルエーテルを除く炭素質生成物の炭素基準収率

選択率(%)：有効転化生成物中の各生成物の炭素基準選択率

C-%：炭素基準で表わした%

C2' + C3'：エチレン+プロピレンの合計収率

C2' ~ C4'：エチレン+プロピレン+ブテンの合計収率

C2'：エチレン
C2：エタン
C3'：プロピレン
C3：プロパン
C4'：ブテン
i-C4：イソブタン
n-C4：n-ブタン
C5'：ペンテン
C5：ペンタン

表 - 1 (1)

試料番号		1				2				3				4			
合成条件		Si/Al ₂ =350, H ₂ O/Si=7.83 100℃-11日				Si/Al ₂ =350, H ₂ O/Si=10.6 100℃-7日				Si/Al ₂ =350, H ₂ O/Si=10.6 100℃-8日				Si/Al ₂ =350, H ₂ O/Si=10.6 100℃-9日			
反応温度(%)		500	540	560	600	500	540	560	600	500	540	560	600	500	540	560	600
メタノール転化率(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
有効転化率(C-%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
選 択 率	CO	2.43	4.64	5.49	9.16	0.17	0.46	0.61	2.33	0.08	0.25	0.45	1.87	0.66	1.68	1.84	2.44
	CO ₂	0.07	0.16	0.21	0.28	0.06	0.10	0.11	0.28	0.05	0.08	0.10	0.16	0.09	0.12	0.16	0.19
	CH ₄	1.08	2.48	3.71	6.94	0.42	0.96	1.44	2.96	0.67	1.38	2.12	4.42	0.95	1.91	2.69	5.14
	C2'	14.38	14.67	13.29	12.75	11.09	16.34	16.53	16.87	13.32	15.41	15.54	16.81	14.53	16.74	16.35	17.35
	C2	0.27	0.33	0.34	0.45	0.14	0.26	0.31	0.39	0.19	0.26	0.30	0.43	0.25	0.34	0.38	0.52
	C3'	28.80	30.17	30.54	29.07	31.75	36.96	37.77	37.27	32.57	35.65	37.62	35.50	31.97	34.38	35.56	35.06
	C3	1.93	0.77	0.46	0	0.90	1.00	0.43	0	1.20	0.97	0	0	1.38	0.88	0.32	0
	C4'	12.90	10.39	9.62	8.45	8.12	7.21	6.87	5.85	10.33	8.95	8.86	7.45	7.00	6.01	5.67	4.95
	i-C4	6.33	5.35	4.77	2.57	2.80	3.08	2.82	1.22	4.72	3.97	2.90	1.02	3.72	3.45	2.44	1.34
	n-C4	1.52	1.07	0.89	0.65	1.00	0.97	0.54	0.24	1.10	0.70	0.52	0.24	1.26	1.02	0.39	0.31
	C5'	1.14	0.34	0.58	0.08	1.01	1.05	1.45	0.42	1.91	0.09	0.47	0.17	2.62	0.37	0.48	0.49
	C5	6.81	5.75	5.30	3.62	6.06	6.36	6.06	4.15	6.49	5.75	4.88	3.03	5.39	4.73	4.10	2.94
	(%) その他	22.35	23.89	24.81	25.99	36.49	25.26	25.06	28.03	27.40	26.54	26.25	28.89	27.98	28.36	29.63	29.26
(C2' + C3')収率(C-%)		43.18	44.84	43.83	41.82	42.84	53.30	54.30	54.14	45.89	51.06	53.16	52.31	46.50	51.12	51.91	52.41
(C2' ~ C4')収率(C-%)		56.08	55.23	53.45	50.27	50.96	60.51	61.17	59.99	56.22	60.01	60.02	59.76	53.50	57.13	57.58	57.36

表 1 (2)

試料番号		5				6				7				8			
合成条件		Si/Al ₂ =350, H ₂ O/Si=10.6 100°C-13日				Si/Al ₂ =350, H ₂ O/Si=20 100°C-6日				Si/Al ₂ =350, H ₂ O/Si=20 100°C-8日				Si/Al ₂ =500, H ₂ O/Si=10.6 100°C-8日			
反応温度(°C)		500	540	560	600	500	540	560	600	500	540	560	600	500	540	560	600
メタノール転化率(%)		100	100	100	100	99.43	100	100	100	100	100	100	99.25	100	100	100	100
有効転化率(C-%)		100	100	100	100	99.43	100	100	100	99.97	99.94	99.96	99.18	100	100	100	100
選 択 率	CO	0.07	0.30	0.78	3.42	0.94	5.06	2.34	1.59	0.18	1.01	1.28	2.12	0.25	0.90	0.95	1.81
	CO ₂	0.04	0.07	0.10	0.16	0	0.02	0.03	0.03	0	0	0	0	0.05	0.10	0.13	0.18
	CH ₄	0.49	1.10	1.74	3.84	0.55	2.56	3.02	4.10	0.92	1.76	2.76	6.57	0.52	1.27	1.89	3.91
	C2'	12.39	15.79	15.49	15.85	10.77	14.97	14.41	15.75	13.07	17.22	18.37	20.23	12.90	15.63	15.25	15.99
	C2	0.15	0.22	0.24	0.36	0	0	0.35	0.52	0	0	0	0	0.18	0.27	0.30	0.45
	C3'	39.39	42.10	43.58	39.54	35.02	37.89	36.43	37.46	36.55	39.41	40.17	37.83	34.95	37.78	38.37	36.54
	C3	1.02	0.57	0.36	0	2.17	1.90	1.65	1.16	2.01	1.80	1.43	0.87	1.06	0.36	0.33	0
	C4'	15.81	13.37	12.83	10.10	16.63	13.74	12.13	10.80	16.21	13.51	12.33	9.75	11.88	9.96	11.55	9.66
	i-C4	3.61	3.21	2.63	1.07	2.74	2.01	1.95	1.21	2.92	2.61	2.08	0.96	2.82	2.27	1.73	0.60
	n-C4	1.12	0.67	0.55	0.21	0.81	0.62	0.53	0.35	0.82	0.68	0.52	0.29	1.03	0.83	0.77	0.13
	C5'	4.38	1.45	1.51	0.67	5.42	4.27	3.84	3.10	5.40	3.66	2.75	0.03	0.64	0.37	0.23	0.22
	C5	6.75	5.88	5.46	3.57	6.75	3.98	3.11	2.00	4.78	4.19	3.60	2.40	3.36	2.83	2.46	1.76
	(%) その他	14.80	15.26	14.72	21.21	19.20	12.97	20.18	21.92	17.13	14.17	14.74	18.96	30.37	27.44	26.02	28.75
(C2' + C3') 収率(C-%)		51.78	57.89	59.07	55.39	44.53	52.86	50.84	53.21	49.61	56.60	58.52	57.58	47.85	53.41	53.62	52.53
(C2' ~ C4') 収率(C-%)		67.59	71.26	71.90	65.49	61.06	66.60	62.97	64.11	65.82	70.10	70.85	67.25	59.73	63.37	65.17	62.19

表 1 (3)

試料番号		9				10				11				12			
合成条件		Si/Al ₂ =800, H ₂ O/Si=8 100°C-8日				Si/Al ₂ =800, H ₂ O/Si=10.6 100°C-8日				Si/Al ₂ =350, H ₂ O/Si=10.6 100°C-8日				Si/Al ₂ =350, H ₂ O/Si=10.6 100°C-8日			
反応温度(°C)		500	540	560	600	500	540	560	600	500	540	560	600	500	540	560	600
メタノール転化率(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	99.51	100	100	100	100	100	100	99.91
有効転化率(C-%)		100	100	100	100	100	100	100	100	99.51	99.96	99.90	100	99.88	99.86	99.95	99.80
選 択 率	CO	0.03	0.06	0.11	0.33	0.12	0.41	0.39	0.54	0.25	2.39	1.58	99.90	0	0	0	0.09
	CO ₂	0.08	0.10	0.12	0.15	0.04	0.05	0.05	0.08	0.09	0	0	1.19	0	0	0	0
	CH ₄	0.25	0.55	0.74	1.53	0.38	0.63	0.86	1.74	1.21	1.73	1.95	0	0.36	0.64	0.93	1.76
	C2'	9.54	13.17	15.50	17.35	9.61	13.40	15.08	18.08	10.83	14.86	17.07	3.39	8.75	12.83	15.00	18.34
	C2	0.11	0.19	0.26	0.36	0.08	0.14	0.18	0.29	0	0	0	18.41	0	0	0	0.33
	C3'	38.84	42.59	42.86	43.78	42.54	45.29	46.07	45.67	37.95	41.20	42.14	0	47.59	50.03	50.76	49.27
	C3	0.52	0.36	0.37	0	0.29	0.21	0.07	0	1.51	1.38	1.34	42.32	0.73	0.69	0.65	0.55
	C4'	16.99	14.97	13.39	12.00	17.33	15.49	14.59	12.61	19.41	16.55	15.33	0.99	27.82	24.60	23.25	19.81
	i-C4	1.77	1.56	2.03	1.19	1.26	0.89	0.72	0	2.14	1.78	1.97	13.43	1.03	0.77	0.68	0.47
	n-C4	0.70	0.41	0.84	0.34	0.31	0.24	0.24	0.11	0.71	0.58	0.55	0.43	0.33	0.28	0.28	0.19
	C5'	1.12	0.57	0.37	0.04	1.04	0.30	0.79	0.38	5.63	3.58	2.76	1.44	6.69	4.35	3.11	1.75
	C5	3.52	3.16	2.97	2.49	5.31	4.60	4.33	3.54	4.60	3.92	3.77	3.13	0.13	0.09	0.07	0
	(%) その他	26.53	21.71	20.44	20.46	21.69	18.35	16.63	16.96	13.65	12.06	11.53	13.80	6.57	5.71	5.27	7.44
(C2' + C3') 収率(C-%)		48.38	56.36	58.36	61.13	52.15	58.69	61.15	63.75	48.54	56.04	59.15	60.67	56.27	62.77	65.73	67.47
(C2' ~ C4') 収率(C-%)		65.37	71.33	71.75	73.13	69.48	74.18	75.74	76.36	67.85	72.58	74.46	74.09	54.06	87.34	88.97	87.24

表 1 (4)

試料番号		13			
合成条件		Si/Al ₂ O ₃ =∞, H ₂ O/Si=10.6 100℃-12日			
反応温度(℃)		500	540	560	600
メタノール転化率(%)		98.38	98.58	100	100
有効転化率(C-%)		98.38	98.58	99.92	100
選 択 率	CO	1.89	1.80	1.32	1.38
	CO ₂	0	0	0	0
	CH ₄	0.92	1.32	1.69	2.47
	C2'	3.46	4.87	5.92	8.20
	C2	0	0	0	0
	C3'	28.16	32.41	33.66	33.27
	C3	0.14	0.15	0.15	0.15
	C4'	12.67	13.18	13.21	12.14
	i-C4	0.48	0.33	0.28	0.20
	n-C4	0.08	0.08	0.09	0.07
	C5'	7.20	7.38	7.10	5.69
	C5	3.22	2.91	2.83	2.50
	(%) その他	41.76	35.56	33.74	33.94
(C2' + C3') 収率(C-%)		31.11	31.95	39.55	41.47
(C2' ~ C4') 収率(C-%)		43.57	43.88	52.75	53.61

実施例15

実施例9で得られたH-ZSM-5型ゼオライトの5gを500mlの1M NH₄H₂PO₄水溶液に含浸し、100℃の湯浴上で1時間還流加熱を行った後、ただちに生成物を真空アスピレーターを使って濾別し、100℃で乾燥した。このようにして得られたP-ZSM-5型ゼオライトをさらに500℃で20時間焼成を行って活性なP-ZSM-5型ゼオライトゼオライト触媒を得た。この試料のP含有量、BET比表面積、ヘキサン異性体吸着容量、全酸量、実測SiO₂/Al₂O₃比はそれぞれ0.668wt%、338.3m²/g、0.24meq/g、-9-23、872であつた。次いで、この試料2mlを常圧流通式固定床メタノール転化反応用石英反応管に詰め、メタノール/アルゴン比=1:1、メタノール換算LHSV=2h⁻¹、反応温度550℃の反応条件下で触媒寿命試験を行った。その結果、表-2に示されるようにメタノールの炭化水素への有効転化率は131時間もの間ほぼ100%(炭素基準)の値を維持し、131時間目の(C2' + C3')の収率は50.38、C2' ~ C4'の収率は62.02%(炭素基準)を

維持していた。また113時間目まで(C2' ~ C4')収率はモービルオイル社の特許明細書(Ger. Pat., 2935863)に明示されている最高収率70.1wt%を上回る71.30wt%(炭素基準換算では71.49%)以上を維持しており、本発明の触媒は高温劣化に強い高選択性触媒であることがわかる。

表 - 2 (1)

反応時間 (h)		15	25	26	27	46	50	56	60	66	70	78	82	90	97	105	113
メタノール転化率 (%)		99.98	99.87	99.78	100	100	100	99.96	100	100	100	99.92	100	100	100	100	100
有効転化率 (C-%)		99.98	99.87	99.78	100	100	100	99.96	100	100	100	99.92	100	100	100	100	100
選 択 率	CO	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0	0	0.01	0	0.01	0	0.01	0.01	0.01
	CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CH ₄	0.42	0.46	0.46	0.47	0.5	0.5	0.52	0.52	0.53	0.56	0.56	0.57	0.57	0.68	0.68	0.68
	C2'	10.99	10.36	10.35	10.3	10.08	10.19	10.03	9.91	9.77	9.69	9.6	9.46	9.21	8.95	8.81	8.62
	C2	0.11	0.09	0.09	0.1	0.09	0.1	0.1	0.1	0.1	0.09	0.1	0.09	0.1	0.09	1.09	0.08
	C3'	47.13	47.86	47.77	47.92	48.15	48	47.78	47.52	47.31	47.55	47.58	47.28	46.9	47.73	47.5	46.62
	C3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	C4'	13.56	13.56	16.35	13.6	16.57	16.56	16.48	16.57	16.48	16.65	16.58	16.41	16.28	16.29	16.16	16.25
	i-C4	0.65	0	0	0	0	0.7	0.7	0.7	0.56	0.79	0.54	0.68	0.75	0	0	0.63
	n-C4	0.25	0.15	0.2	0.21	0.23	0.4	0.19	0.2	0.11	0.44	0.11	0.24	0.25	0.28	0.21	0.18
	C5'	0.58	1.99	0.63	2.23	2.37	0.59	0.58	1.37	2.25	2.12	2.6	2.72	1.03	2.65	2.25	2.62
	C5	3.07	3.09	3.06	2.86	3.08	3.14	2.95	3.08	3.07	3.05	3.16	3.11	3.05	3.04	2.98	2.99
	(%) その他	23.25	22.44	21.09	22.31	18.95	19.81	20.66	20.02	19.82	19.04	19.16	19.42	21.86	20.28	21.21	21.32
(C2' + C3') 収率 (C-%)		58.19	58.14	57.99	58.22	58.23	58.19	57.79	57.43	57.08	57.24	57.13	56.74	56.11	56.68	56.31	55.24
(C2' ~ C4') 収率 (C-%)		71.75	71.69	74.31	71.82	74.8	74.75	74.26	74	73.56	73.89	73.7	73.15	72.39	72.97	72.47	71.49

表 - 2 (2)

反応時間 (h)		121	123	127	131	135	137
メタノール転化率 (%)		100	100	100	100	98.84	98.04
有効転化率 (C-%)		100	100	100	99.95	98.37	96.91
選 択 率	CO	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.04
	CO ₂	0	0	0	0	0	0
	CH ₄	0.89	0.91	0.94	0.96	1.01	1.07
	C2'	7.57	7.09	7.77	8.47	7.37	6.99
	C2	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08
	C3'	45.65	45.07	44.24	41.94	37.31	38.24
	C3	0	0	0	0	0	0
	C4'	16.03	15.61	12.57	11.64	13.84	13.6
	i-C4	0.51	0.45	0.53	0.61	0	0
	n-C4	0.1	0.08	0.09	0.1	0.06	0.05
	C5'	3.34	1.82	3.31	3.48	0	4.17
	C5	3.07	3	3.14	2.99	2.94	3.05
	(%) その他	22.75	25.86	27.32	29.69	37.34	32.71
(C2' + C3') 収率 (C-%)		53.22	52.16	52.04	50.38	43.95	43.83
(C2' ~ C4') 収率 (C-%)		69.25	67.77	64.61	62.02	57.57	57.21

実施例 16

実施例10で得られた微結晶H-ZSM-5型ゼオライト触媒について、実施例15と同一のメタノール転化反応条件下で触媒寿命試験を行った。その結果は、実施例15のP含有ZSM-5型ゼオライトの反応結果と比べると、(C2' + C3')の選択率の経時変化は121時間後もほぼ100%を維持しており、従って、サブミクロンオーダー以下の微結晶集合体であるH-ZSM-5型ゼオライト触媒は高温劣化に強いことがわかる。また比較のために、ミクロンオーダーの粒子径サイズをもつH-ZSM-5型ゼオライト触媒(比較例1のゼオライト試料番号6')についても同様のメタノール転化反応寿命試験を行ったところ、この場合には、反応時間が20時間を超えると、急速な活性劣化現象が見られた。

比較例 1

比較のために、種々のH-ZSM-5型ゼオライト触媒(試料番号1' ~ 8')を表-4に示す合成条件で合成した。このH-ZSM-5型ゼオライトの触媒物性は表-3に示される通りである。試料番号1'

～4' はオートクレーブを用いて水熱合成したものであるのに対し、試料番号5' ～8' は常圧下還流攪拌加熱方式で合成したものである。なお、活性処理は実施例2に準じて行つた。また、表-4にはこれら各触媒のメタノール転化反応を実施例14に基づいて行つた結果を示した。表-3と表-4の結果から明らかなように、一般に結晶粒子径が大きいほど高温劣化が起こり易いこと、特にオートクレーブ法で合成したH-ZSM-5型ゼオライト触媒は550^{°C}近傍の反応温度を越えると急激な劣化現象が見られること、また常圧下還流加熱方式で合成したH-ZSM-5型ゼオライト触媒はたとえ結晶粒子が小さくても結晶化時間が本発明で規定した範囲から逸脱するとやはり高温劣化が起こることがわかる。

表-3

試験番号	平均結晶粒子径(μ)	BET比表面積(m ² /g)	ヘキサン異性体吸収容量(バールス数)	全酸量(meq/g)	定測SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)
1'	1.2	409.2	0-11-29	0.36	-
2'	1.5	399.4	0-9-23	0.375	-
3'	5.0	349.3	0-5-17	0.31	-
4'	3.0	413.9	0-3-9	0.327	-
5'	1.0	357.0	0-9-23	0.55	252
6'	2.1	365.7	0-7-19	0.34	271
7'	(4.0)*	35.8	0-0-0	-	324
8'	0.3	302.7	0-9-25	0.22	578

* ZSM-5型ゼオライトの結晶化が十分進んでいないため、出発原料混合物ゲルの粒子径を記載した。

表-4 (1)

試料番号		1'				2'				3'				4'			
合成条件		Si/Al ₂ O ₃ =350, H ₂ O/Si=7.83 160°C-48時間				Si/Al ₂ O ₃ =350, H ₂ O/Si=10.6 160°C-28時間				Si/Al ₂ O ₃ =350, H ₂ O/Si=40 160°C-48時間				Si/Al ₂ O ₃ =350, H ₂ O/Si=120 100°C-7日			
反応温度(°C)		500	540	560	600	500	540	560	600	500	540	560	600	500	540	560	600
メタノール転化率(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90.47	100	100	100	100
有効転化率(C-%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99.67	72.87	100	100	100	99.3
選 択 率 (%)	CO	0	0	0	0	3.26	19.29	13.35	13.37	0.07	2.06	12.89	40.58	0	0.84	2.78	10.84
	CO ₂	0.04	0.68	1.96	7.44	0.10	0.23	0.35	0.55	0	0.08	1.14	3.22	0	0	0	0.45
	CH ₄	1.97	5.46	9.30	13.58	2.85	0	9.29	17.52	1.24	4.25	11.94	27.42	1.79	4.95	10.44	22.00
	C2'	16.23	17.57	14.60	4.66	15.11	13.19	14.35	11.93	14.19	17.05	12.88	2.23	14.93	18.49	17.38	10.34
	C2	0.66	0.91	1.01	0.77	0.54	0.56	0.64	0.73	0	0	0.72	0.87	0.62	0.94	1.02	0.94
	C3'	35.32	33.61	27.72	6.80	31.05	24.69	26.58	22.06	32.57	31.39	19.15	2.25	29.45	31.33	28.57	16.45
	C3	3.44	2.02	1.14	0.22	1.80	0.22	0	0	2.87	2.07	0.82	0.07	5.15	3.65	2.11	0.61
	C4'	14.07	9.97	7.16	0.33	14.18	8.08	8.39	6.50	14.39	10.40	1.69	0	12.63	9.98	7.76	1.47
	i-C4	2.35	1.03	0.60	0.08	2.30	0.84	0.68	0.35	2.71	1.45	0.60	0	5.01	3.41	2.40	0.76
	n-C4	1.06	0.53	0.28	0	1.30	0.41	0.21	0.09	0.96	0.57	0.22	0	1.72	1.02	0.55	0.19
	C5'	3.91	1.85	0.03	0.06	0.92	0.36	0.45	0.26	4.83	2.88	3.27	0	4.36	2.58	0.61	2.23
	C5	3.67	2.33	1.64	0.27	4.35	2.18	2.52	1.81	4.05	2.67	1.67	0.21	4.51	3.36	2.54	1.51
	その他	17.26	24.05	34.55	65.80	22.26	29.95	23.19	24.82	22.11	25.13	33.02	22.14	19.83	19.87	23.83	32.20
(C2' + C3')収率(C-%)		51.55	51.18	42.32	11.46	46.16	37.88	40.93	33.99	46.76	48.44	31.92	3.99	44.38	49.82	45.95	26.61
(C2' ~ C4')収率(C-%)		65.62	61.55	49.48	11.79	60.34	45.96	49.32	40.49	61.15	58.84	33.60	3.99	57.01	59.80	53.71	28.07

表 - 4 (2)

試料番号		5'				6'				7'				8'			
合成条件		Si/Al ₂ =350、H ₂ O/Si=30 100°C-11日				Si/Al ₂ =350、H ₂ O/Si=40 100°C-11日				Si/Al ₂ =350、H ₂ O/Si=10.6 100°C-4日				Si/Al ₂ =350、H ₂ O/Si=10.6 100°C-14日			
反応温度(°C)		500	540	560	600	500	540	560	600	500	540	560	600	500	540	560	600
メタノール転化率(%)		100	100	100	100	100	99.70	96.91	92.38	82.34	84.42	64.09	65.80	100	100	100	100
有効転化率(C-%)		100	100	100	100	100	99.54	94.62	84.12	0	3.34	3.59	2.30	100	100	100	100
選 択 率 (%)	CO	5.48	17.36	26.50	36.49	8.12	16.89	18.70	31.53	17.66	12.24	7.77	7.02	0.38	1.43	5.94	22.19
	CO ₂	0.09	0.26	0.45	0.98	0.08	0.18	0.26	0.41	0	0	0	0	0.09	0.17	0.67	2.22
	CH ₄	1.72	4.64	6.96	12.00	2.00	4.37	6.74	13.45	0	0	0.33	0	2.15	4.63	8.30	16.17
	C2'	15.55	14.91	12.32	9.31	13.33	12.95	10.70	8.10	0	0	0	0	14.15	18.54	17.40	15.14
	C2	0.41	0.53	0.57	0.76	0.36	0.45	0.51	0.81	0	0	0	0	0.41	0.71	1.18	2.39
	C3'	30.59	26.56	22.25	13.00	25.81	21.75	17.14	10.63	0	0	0	0	33.91	29.37	21.33	10.49
	C3	1.35	0	0	0	2.33	0.68	0	0	0	0	0	0	0.19	0	0	0
	C4'	13.45	8.20	6.04	2.93	11.33	7.20	5.71	3.65	0	0	0	0	13.29	8.73	5.30	2.04
	i-C4	3.15	2.17	1.66	0.49	3.53	3.25	3.22	1.22	0	0	0	0	1.15	0.35	0.12	0
	n-C4	1.20	0.70	0.29	0.08	1.28	0.80	0.65	0.20	0	0	0	0	0.37	0.16	0.10	0
	C5'	0.57	0.28	0.18	0.13	0.80	0.62	1.10	0.37	0	0	0	0	2.01	0.67	0.33	0.2
	C5	4.83	3.07	2.22	0.83	4.51	3.59	3.37	1.54	0	0	0	0	4.36	2.73	1.61	0.66
	その他	21.61	21.32	20.56	23.01	26.72	27.26	31.89	28.11	0	0	22.22	24.88	27.57	32.52	37.74	28.50
(C2' + C3') 収率(C-%)		46.14	41.47	34.57	22.31	39.14	34.54	26.34	15.76	0	0	0	0	48.05	47.91	38.73	25.63
(C2' ~ C4') 収率(C-%)		59.59	49.67	40.61	25.24	50.27	41.71	31.74	18.86	0	0	0	0	61.34	56.64	44.03	27.67